

На правах рукописи



Викулова Екатерина Владимировна

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА И
СЕНСОР НА ИХ ОСНОВЕ**

Специальность 02.00.02 – «Аналитическая химия»

Автореферат
диссертации на соискание ученой
степени кандидата химических наук

Екатеринбург – 2013

Работа выполнена в ФГБОУ ВПО «Уральский государственный экономический университет»

НАУЧНЫЙ
РУКОВОДИТЕЛЬ:

доктор химических наук, профессор
Брайнина Хьена Залмановна

ОФИЦИАЛЬНЫЕ
ОППОНЕНТЫ:

Штыков Сергей Николаевич
доктор химических наук, профессор,
ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный
университет имени Н.Г. Чернышевского»,
профессор кафедры аналитической химии и
химической экологии

Неудачина Людмила Константиновна
кандидат химических наук, доцент,
ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого
Президента России Б.Н. Ельцина»,
заведующая кафедрой аналитической химии

ВЕДУЩАЯ
ОРГАНИЗАЦИЯ:

ФГБОУ ВПО «Башкирский государственный
университет», г. Уфа

Защита состоится 18 ноября 2013 года в 15-00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.285.09 на базе ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» по адресу 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, ауд. МТ-301.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина».

Автореферат диссертации разослан «16» октября 2013 года

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор химических наук, профессор

 Ямщиков Л.Ф.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Основным и интенсивно развиваемым направлением в современном электроанализе является создание сенсоров на основе наноматериалов. Наноматериалы в электрохимических сенсорах могут выполнять функции трансдюсеров, катализаторов и сигналообразующих меток. При этом во всех случаях определяющими являются свойства собственно наночастиц и размерные эффекты, которые проявляются в усилении их каталитической, адсорбционной и, как показали последние, в том числе наши исследования, электрохимической активности по сравнению с соответствующим объёмным материалом. В связи с этим при разработке нового поколения электрохимических сенсоров на основе наночастиц важным является теоретическое и экспериментальное изучение размерных эффектов и развитие представлений, позволяющих прогнозировать свойства создаваемых сенсоров. В частности, понимание особенностей термодинамики электрохимического окисления наночастиц позволит выбрать условия более эффективной и стабильной работы электрохимических сенсоров на их основе.

Несмотря на лавинообразный рост числа публикаций, посвящённых применению наночастиц в электроанализе, теоретические и экспериментальные исследования закономерностей электрохимического поведения наночастиц металлов, иммобилизованных на поверхности макроэлектрода, находятся на начальном этапе. Сведения о реализации размерного эффекта в сенсорных свойствах также немногочисленны.

В большинстве электрохимических сенсоров используются наночастицы золота, что обусловлено их высокой электропроводностью, каталитической активностью, химической стойкостью и простотой получения стабильных зольей золота. Создание сенсора, трансдюсером в котором служат полученные химическим синтезом наночастицы золота, в совокупности со screen-printing технологией изготовления электрода-подложки сделает возможным массовое и доступное производство высокочувствительных сенсоров.

Весьма существенным является разработка и использование новых сенсоров для определения мышьяка и меди методом анодной инверсионной вольтамперометрии в объектах окружающей среды, поскольку последние, по данным ВОЗ, являются сильными токсикантами. Так, ВОЗ снизила предельно допустимую концентрацию (ПДК) мышьяка в источниках хозяйственно-питьевого водоснабжения с 50 до 10 мкг/дм³. ПДК меди в водах рыбохозяйственного назначения составляет 1

мкг/дм³. Актуальность диссертационной работы определяется получением новой информации об электрохимических свойствах наночастиц и созданием с учетом этой информации высокочувствительного сенсора на основе химически синтезированных наночастиц золота для определения мышьяка и меди в объектах окружающей среды.

Диссертационная работа является частью исследований, проводимых на кафедре физики и химии Уральского государственного экономического университета в рамках проектов РФФИ-Урал № 07-03-96070 «Нанокристаллы металлов как новые модификаторы электрохимических сенсоров» (2007-2009) и «Мой первый грант» МОЛ_А_2012 № 12-03-31867 «Размерные эффекты в электрохимии наноструктур и их отражение в сенсорных свойствах» (2012-2013), а также в рамках заданий Министерства промышленности и науки Свердловской области «Нанотехнологии в био- и химических сенсорах для мониторинга окружающей среды и здоровья человека» (2008-2010).

Цель работы состояла в изучении особенностей электрохимического поведения наночастиц золота, полученных в результате химического синтеза, и разработке высокочувствительного сенсора на их основе для определения мышьяка и меди в объектах окружающей среды методом анодной инверсионной вольтамперометрии (АНИВ).

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Изучить электрохимические свойства химически синтезированных наночастиц золота разного размера, локализованных на поверхности макроэлектродов различной природы.
2. Теоретически обосновать установленные особенности электрохимического поведения наночастиц золота, используя предложенные проф. Брайниной Х.З. термодинамический подход и математическую модель электроокисления наночастиц металлов.
3. Изучить влияние материала подложки, размера и количества частиц золота на её поверхности на чувствительность, правильность и воспроизводимость результатов определения мышьяка(III,V) и меди(II).
4. Разработать вольтамперометрический сенсор на основе наночастиц золота с высокими аналитическими и метрологическими характеристиками определения мышьяка(III,V) и меди(II).

5. Разработать методики определения валового содержания мышьяка и его валентных форм(III,V), Cu(II) в модельных растворах и реальных объектах с использованием разработанного сенсора.

Научная новизна

- Теоретически обосновано и экспериментально показано, что электрохимическая активность наночастиц в системе «наночастицы металла-электрод», определяется соотношением свободной поверхностной энергии наночастиц и энергии их взаимодействия с электродом.
- Установлено, что уменьшение размера химически синтезированных наночастиц золота, локализованных на поверхности индифферентного макроэлектрода, наряду с увеличением электрохимической активности золота приводит к улучшению аналитических и метрологических характеристик определения As(III,V) и Cu(II) методом АНИВ.

Практическая значимость работы

- Разработан сенсор на основе наночастиц красного золя золота размером (10 ± 4) нм, иммобилизованных на поверхности толсто пленочного углеродсодержащего электрода (ТУЭ/ $Au_{\text{нано}}$ -г), для инверсионного вольтамперометрического определения As(III,V) и Cu(II), отличающийся хорошими аналитическими характеристиками, простотой изготовления и возможностью массового производства.
- Разработана методика определения валентных форм мышьяка(III,V) в водах методом АНИВ с применением ТУЭ/ $Au_{\text{нано}}$ -г. Интервалы определяемых содержаний составили от 0.2 до 20 мкг/дм³ для As(III) и от 0.5 до 20 мкг/дм³ для As(V). Пределы обнаружения мышьяка(III) и (V) равны 0.05 и 0.09 мкг/дм³, соответственно.
- Разработан способ определения валового содержания мышьяка в почвах методом АНИВ с применением ТУЭ/ $Au_{\text{нано}}$ -г в интервале 1.3-52 мг/кг. Предел обнаружения мышьяка в почвах составил 0.23 мг/кг, что на порядок ниже ПДК.
- Разработан способ определения Cu(II) в водах, почвах с помощью ТУЭ/ $Au_{\text{нано}}$ -г методом АНИВ в интервале 0.2-50 мкг/дм³. Предел обнаружения меди(II) в водах равен 0.05 мкг/дм³, в почвах – 2.5 мг/кг.

На защиту выносятся:

- Результаты анализа особенностей электрохимического поведения химически синтезированных наночастиц золота, иммобилизованных на поверхности макроэлектрода.

- Результаты оптических и микроскопических исследований золей золота с разным размером частиц и модифицированной ими поверхности ТУЭ.
- Результаты исследований электрохимического поведения наночастиц золота разного размера, локализованных на поверхности макроэлектродов различной природы. Влияние природы материала электрода и размера частиц золота на их электрохимическую активность.
- Результаты выбора электропроводящего материала (электрода-подложки), размера и массы наночастиц золота на его поверхности для создания сенсора, чувствительного к As(III,V) и Cu(II). Влияние размера частиц золота и их количества на поверхности электрода-подложки на характеристики определения As(III,V) и Cu(II).
- Способы определения валентных форм мышьяка(III,V), меди(II) в модельных растворах, водах и валового содержания мышьяка и меди в почвах с применением ТУЭ/Au_{нано}-г.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы были представлены на: III Всероссийской конференции по наноматериалам «НАНО-2009» (Екатеринбург, 2009), XV Симпозиуме «Евроанализ 2009» (Инсбрук, 2009), III Всероссийской конференции «Аналитика России-2009» (Краснодар, 2009), II международном конкурсе научных работ молодых ученых в области нанотехнологий (Москва, 2009), 9-м Международном Фрумкинском симпозиуме «Электрохимические технологии и материалы XXI века» (Москва, 2010), Съезде аналитиков «Аналитическая химия – новые методы и возможности» (Москва, 2010), Симпозиуме «Теория и практика электроаналитической химии» (Томск, 2010), VIII Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика – 2011» (Архангельск, 2011), XVII Российском симпозиуме по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел «РЭМ-2011» (Черноголовка, 2011), VIII Всероссийской конференции по электрохимическим методам анализа «Электрохимические методы анализа ЭМА-2012» (Уфа, 2012), IX Научной конференции «Аналитика Сибири и Дальнего Востока» (Красноярск, 2012), VII Всероссийской конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием по химии и наноматериалам «МЕНДЕЛЕЕВ-2013» (Санкт-Петербург, 2013).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 19 работ, в том числе 5 статей, 4 из которых в рецензируемых журналах и изданиях, рекомендованных ВАК.

Личное участие автора состоит в постановке задач, проведении экспериментальных исследований, обработке, интерпретации и систематизации полученных результатов.

Объём и структура работы. Диссертация изложена на 131 странице машинописного текста и состоит из введения, 6 глав, основных выводов по работе и списка использованной литературы (145 наименований работ российских и зарубежных авторов). Работа содержит 20 таблиц и 45 рисунков.

Во **Введении** раскрыта актуальность темы исследования, определены цели и задачи, сформулированы научная новизна, практическая значимость и положения, выносимые на защиту. В **Литературном обзоре** (глава 1) проанализированы работы, посвященные изучению особенностей электрохимического поведения наночастиц металлов, существующие теоретические подходы к объяснению этих особенностей. Рассмотрены работы, посвященные изучению размерного эффекта в сенсорных свойствах наночастиц и примеры использования наночастиц металлов в электрохимических сенсорах. В **Экспериментальной части** (глава 2) представлены данные об используемых химических реактивах, методах и измерительном оборудовании, описаны метод синтеза наночастиц золота, способы изготовления и подготовки поверхности индикаторных электродов. В главе 3 изучены электрохимические свойства наночастиц золота и приведён математический анализ процесса их электроокисления. Глава 4 посвящена разработке вольтамперометрического сенсора на основе наночастиц золота для определения мышьяка(III,V) и меди(II). В главе 5 описана разработка методик определения мышьяка(III,V) и меди(II) в модельных растворах. В главе 6 приведены результаты анализа реальных образцов вод и почв на содержание мышьяка и меди.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Электрохимические свойства наночастиц золота

Наночастицы золота получали химическим восстановлением водного раствора золотохлористоводородной кислоты (HAuCl_4) цитратом натрия ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) по методу Туркевича. Золи золота, содержащие частицы разного размера, готовили, варьируя соотношение $\text{C}(\text{HAuCl}_4):\text{C}(\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)$. При соотношении

$\text{C}(\text{HAuCl}_4):\text{C}(\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)$, равном 1:5, 1:2 и 1:1, были получены: «красный» ($\text{Au}_{\text{нано-г}}$), «фиолетовый» ($\text{Au}_{\text{нано-в}}$) и «синий» ($\text{Au}_{\text{нано-б}}$) золи золота.

В оптических спектрах полученных золей золота наблюдается характерная плазменная полоса поглощения с максимумом при 520 нм для $\text{Au}_{\text{нано-г}}$, 530 нм для $\text{Au}_{\text{нано-в}}$ и 550 нм для $\text{Au}_{\text{нано-б}}$ (рис. 1), что согласно данным литературы соответствует поглощению сферических наночастиц золота, максимальный радиус которых не превышает 10, 25 и 40 нм, соответственно.

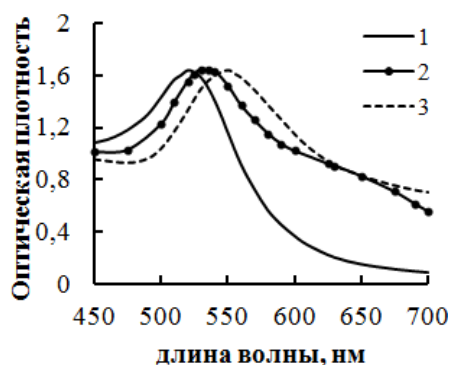


Рисунок 1 – Спектры оптического поглощения $\text{Au}_{\text{нано-г}}$ (1), $\text{Au}_{\text{нано-в}}$ (2) и $\text{Au}_{\text{нано-б}}$ (3).

В таблице 1 приведены результаты исследования $\text{Au}_{\text{нано-г}}$ и $\text{Au}_{\text{нано-б}}$ методом динамического рассеяния света. Эти результаты сопоставимы с данными, полученными спектрофотометрическим методом. Завышенное значение среднего радиуса частиц синего золя (96.5 нм) обусловлено присутствием в золе агрегатов размером (152.3–163.2) нм. Отрицательные значения ζ -потенциала указывают на то, что стабильность полученных золей

обусловлена, в основном, электростатическими силами.

Таблица 1 – Размер и ζ -потенциал частиц в золях золота

Образец	Средний радиус (массовое распределение), нм	Радиус преобладающей фракции (по массе, %), нм	ζ -потенциал, мВ
$\text{Au}_{\text{нано-г}}$	7.0	7.0 – 8.5 (~100%)	-43.6 ± 2.1
$\text{Au}_{\text{нано-б}}$	96.5	38.0(61%); 152.3 – 163.2 (~39%)	-47.9 ± 1.6

По данным просвечивающей электронной микроскопии синтезированные золи состоят из наночастиц золота в основном сферической формы (рис. 2). В $\text{Au}_{\text{нано-г}}$ золе преобладает фракция наночастиц золота радиусом 6.5 нм, $\text{Au}_{\text{нано-в}}$ – 22.0 нм, а $\text{Au}_{\text{нано-б}}$ – 32.9 нм. Полученные данные согласуются с результатами исследования золей золота оптическими методами.

Иммобилизацию наночастиц золота на поверхность электрода осуществляли нанесением капли золя с последующим испарением растворителя. Согласно результатам сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (рис. 3) с увеличением размера наночастиц золя их количество на поверхности ТУЭ уменьшается, распределение становится неравномерным, и появляются агрегаты из нескольких частиц. Так, на поверхности ТУЭ-1/ $\text{Au}_{\text{нано-г}}$ площадью 1 $\mu\text{м}^2$ находится в среднем 37

частиц радиусом (10 ± 4) нм, на поверхности ТУЭ-1/ $\text{Au}_{\text{нано-v}}$ – 14 частиц радиусом (22 ± 2) нм, а ТУЭ-1/ $\text{Au}_{\text{нано-b}}$ – 7. В случае ТУЭ/ $\text{Au}_{\text{нано-b}}$ на поверхности обнаружены как отдельные частицы радиусом (40-80) нм, так и крупные агрегаты радиусом (150 ± 20) нм, состоящие из (2-4) соединившихся частиц золота. При этом последние преобладают по массе, и, следовательно, будут определять электрохимический отклик ТУЭ/ $\text{Au}_{\text{нано-b}}$. Образование агрегатов таких размеров в золе $\text{Au}_{\text{нано-b}}$ было установлено и методом динамического рассеяния света.

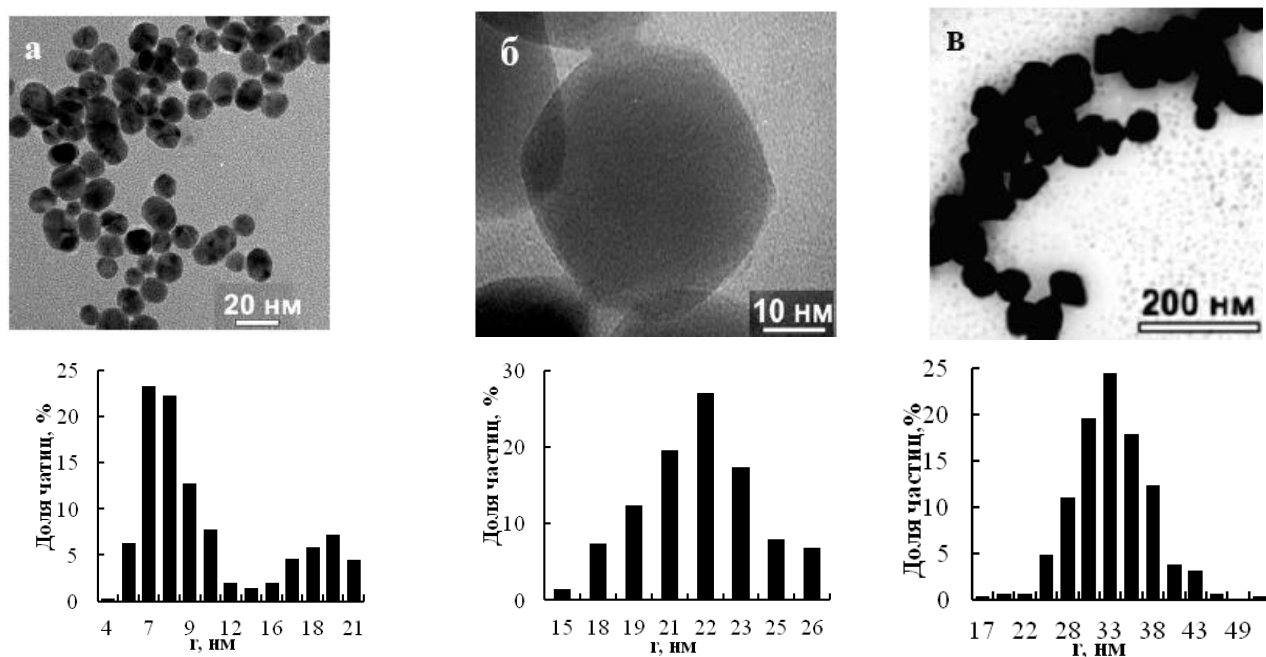


Рисунок 2 – Электронные микрофотографии золей $\text{Au}_{\text{нано-r}}$ (а), $\text{Au}_{\text{нано-v}}$ (б) и $\text{Au}_{\text{нано-b}}$ (в) и соответствующие гистограммы распределения наночастиц золота по размеру.

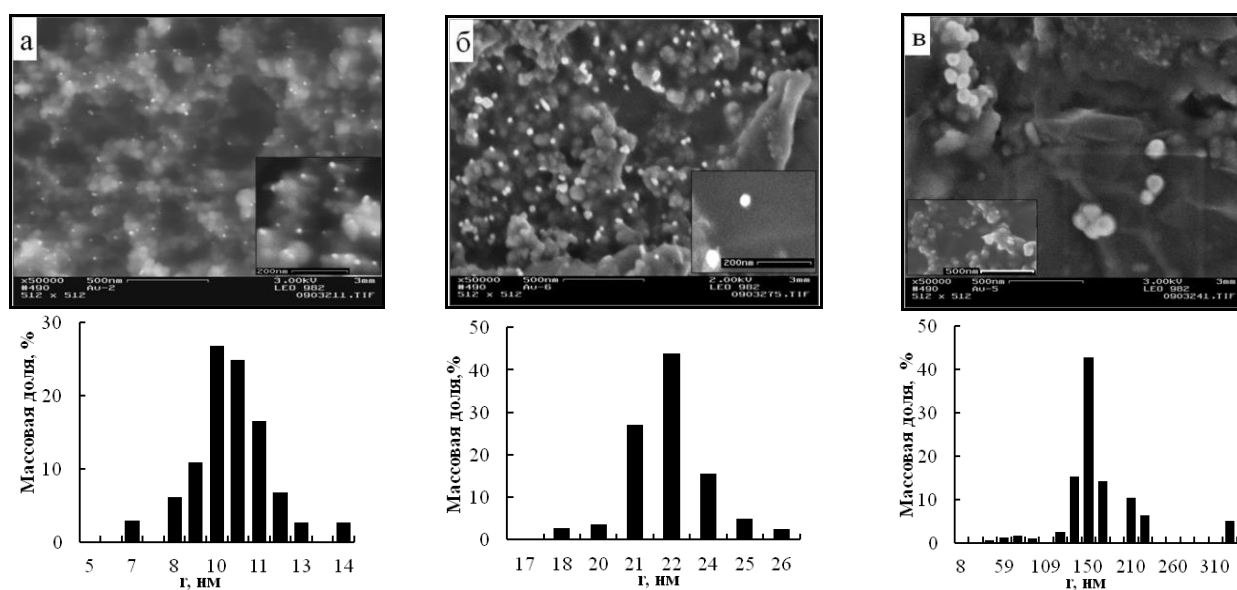


Рисунок 3 – СЭМ изображения наночастиц золей $\text{Au}_{\text{нано-r}}$ (а), $\text{Au}_{\text{нано-v}}$ (б) и $\text{Au}_{\text{нано-b}}$ (в) на поверхности ТУЭ и соответствующие гистограммы распределения наночастиц по размеру (вставка (в) – СЭМ изображения немодифицированного ТУЭ).

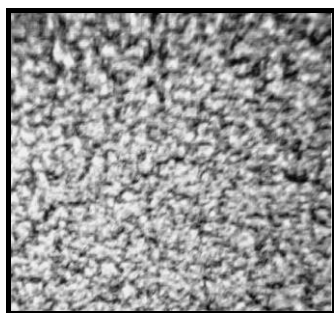


Рисунок 4 –
Микрофотография
поверхности $Au_{\text{макро}}$
($\times 800$, оптический
микроскоп МИМ-8).

Электрохимическое поведение наночастиц золота изучали в сравнении с золотым «напыленным» поликристаллическим (объёмным) макроэлектродом ($Au_{\text{макро}}$). Поверхность объёмного золотого электрода имеет зернистую структуру (рис. 4). В расчетах и при сравнении электрохимических свойств частиц золота разного размера, принимали радиус частиц $Au_{\text{макро}}$, равным 1 мкм.

На рис. 5 приведены поляризационные кривые электроокисления частиц золота разного размера с поверхности ТУЭ и $Au_{\text{макро}}$. С уменьшением размера частиц максимум тока окисления золота смещается в катодную область. Зависимость потенциала максимума тока электроокисления золота (E_m) от радиуса частиц носит логарифмический характер. Чем меньше радиус наночастиц золота, тем значительнее различие электрохимической активности наночастиц разного размера. С увеличением радиуса частиц их электрохимические свойства приближаются к свойствам $Au_{\text{макро}}$.

На анодных вольтамперограммах (АнВА) совместного электроокисления частиц золота разного размера регистрируется два максимума тока, высота которых зависит от массовой доли частиц разного размера (рис. 6). При этом значения E_m совпадают с соответствующими величинами АнВА, полученных при электроокислении каждой фракции частиц по отдельности. Это свидетельствует о том, что растворение каждой фракции протекает независимо от другой.

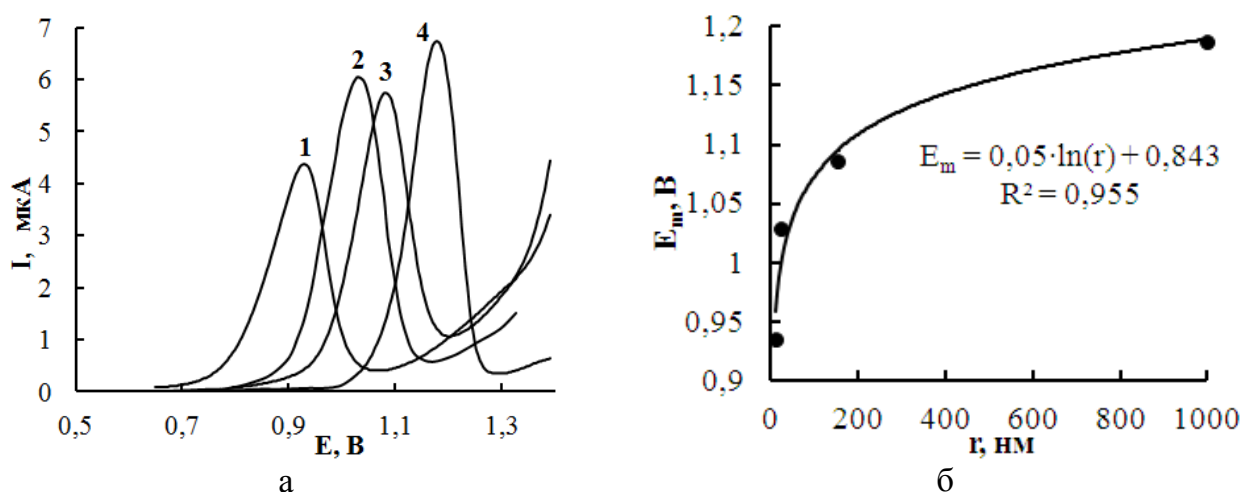
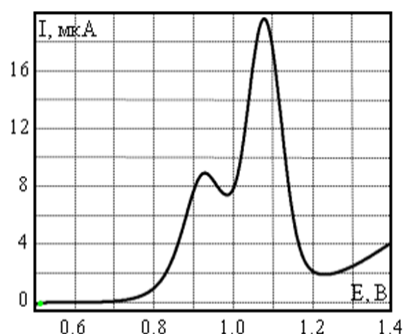
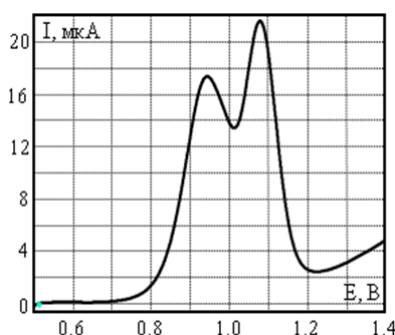


Рисунок 5 – Анодные вольтамперограммы (а) ТУЭ/ $Au_{\text{нано}}-r(1)$, ТУЭ/ $Au_{\text{нано}}-v(2)$, ТУЭ/ $Au_{\text{нано}}-b(3)$ и $Au_{\text{макро}}(4)$, и соответствующая зависимость $E_m - r$ (б). Фон: 1 М НСl, при $v = 0.05$ В/с.



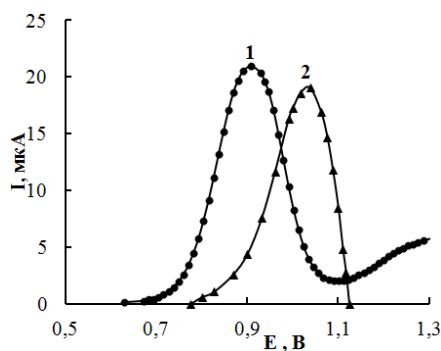
а



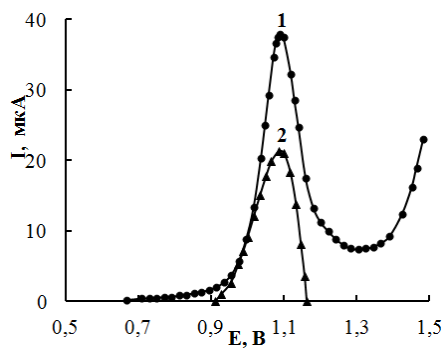
б

Рисунок 6 – Вольтамперограммы электроокисления смесей частиц золей $Au_{\text{нано-r}}$ и $Au_{\text{нано-b}}$ с поверхности ТУЭ при соотношении: 30% $Au_{\text{нано-r}}$ + 70% $Au_{\text{нано-b}}$ (а); 50% $Au_{\text{нано-r}}$ + 50% $Au_{\text{нано-b}}$ (б). Фон: 1М HCl, при $v=0.05$ В/с.

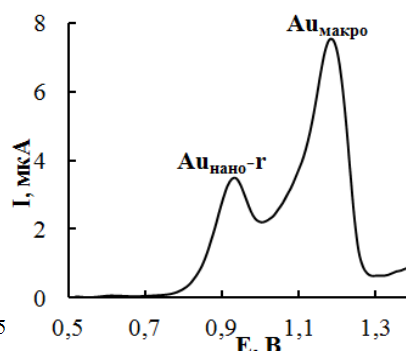
На рис. 7 представлены АНВА наночастиц $Au_{\text{нано-r}}$ и $Au_{\text{нано-b}}$, локализованных на поверхности стеклоглеродного электрода (СУ), Pt и $Au_{\text{макро}}$. Электроокисление частиц $Au_{\text{нано-r}}$ с поверхности Pt происходит при более положительных потенциалах, чем с индифферентной поверхности СУ ($\Delta E_m = 129$ мВ), тогда как E_m более крупных частиц $Au_{\text{нано-b}}$ не зависит от природы электрода. При электроокислении наночастиц золя $Au_{\text{нано-r}}$ с поверхности $Au_{\text{макро}}$ наблюдается меньший сдвиг (25 мВ) в анодную область по сравнению со СУ.



а



б



в

Рисунок 7 – Вольтамперограммы электроокисления наночастиц $Au_{\text{нано-r}}$ (а) и $Au_{\text{нано-b}}$ (б) с поверхности СУ (1) и Pt (2), наночастиц $Au_{\text{нано-r}}$ с поверхности $Au_{\text{макро}}$ (в). (для Pt фоновую кривую вычитали). Условия: фон – 1 М HCl, $v = 0.05$ В/с.

Для интерпретации наблюдаемых закономерностей электрохимического поведения наночастиц золота, локализованных на поверхности макроэлектрода, использовали термодинамический подход, основанный на представлении о трех энергетических состояниях металла на поверхности электрода, различающихся величиной свободной энергии, и математическую модель электроокисления наночастиц металла (Брайнина Х.З.).

В модели принято:

1. Процесс электрорастворения описывается уравнением баланса электрического заряда: $Me = Me^{n+} + ne$.
2. Суммарное количество электричества (Q_0 , начальный заряд), затраченное на растворение объёмного металла ($Q_{0П}$) и его наночастиц ($Q_{0НП}$),

составляет: $Q_0=Q_{0II}+Q_{0III}$. 3. Величина тока i рассчитывается по уравнению: $i=i_{II}+i_{III}$, где i_{II} и i_{III} – ток электрорастворения объёмного металла и его наночастиц.

$$i_{II} = n F k_s S_{II}(t) \left\{ a_M \exp \left[\frac{n \beta F}{RT} (E - E^0) \right] - c(x=0, t) \exp \left[- \frac{n \alpha F}{RT} (E - E^0) \right] \right\}; \quad (1)$$

$$i_{III} = n F k_s S_{III}(t) \left\{ a_M \exp \left[\frac{n \beta F}{RT} (E - E^0) + \frac{\beta \Delta G}{RT} \right] - c(x=0, t) \exp \left[- \frac{n \alpha F}{RT} (E - E^0) - \frac{\alpha \Delta G}{RT} \right] \right\} \quad (2)$$

Свободная энергия Гиббса системы в выражении для i_{III} рассчитывается как алгебраическая сумма свободной энергии Гиббса взаимодействия металл-электрод ($\Delta G_I \leq 0$) и свободной поверхностной энергии Гиббса наночастиц ($\Delta G_2 \geq 0$): $\Delta G = \Sigma(\Delta G_I + \Delta G_2)$. Величина ΔG_I определяется разностью работ выхода электрона ($\Delta \Phi$) из металла наночастиц и электрода: $\Delta G_I = \alpha F \Delta \Phi$, где $\alpha = 0.5$ В/еВ, $\Delta \Phi = \Phi_M - \Phi_{\Sigma}$, где Φ_M – работа выхода электрона из металла наночастицы, Φ_{Σ} – работа выхода электрона из материала подложки. В случае $\Delta \Phi > 0$ металл не взаимодействует с материалом подложки, тогда как при $\Delta \Phi < 0$ металл, как правило, взаимодействует с материалом подложки с образованием сплавов и/или интерметаллидов. Величина ΔG_2 зависит от радиуса частиц и позволяет учесть энергетические отличия наночастиц металлов от их объёмных аналогов: $\Delta G_2 = S \times \sigma$, где σ – поверхностное натяжение металла наночастиц, S – их мольная поверхность $S = N \times 4\pi r^2$. Число частиц N рассчитывается как $N = \frac{V}{V_{\text{част}}} = \frac{M \times 3}{\rho \times 4\pi r^3}$, где V – мольный объём, $V_{\text{част}}$ – объём частицы, M , ρ и r имеют общепринятое значение.

Для расчёта АНВА золота использовали параметры, большинство из которых являются справочными величинами: R (8.31 Дж/моль×К), F (96485.3 Кл/моль), стандартный электродный потенциал системы Au/AuCl ($E^0=0.95$ В), число электронов, участвующих в лимитирующей стадии электрохимического процесса ($n=1$), активность твердой фазы ($a_M=1$ моль/см³), константу скорости электродного процесса (k_s), среднюю работу выхода электрона из Au ($\Phi=5.29$), Pt ($\Phi=5.53$). Величину k_s находили, выбирая из серии АНВА, рассчитанных для $\text{Au}_{\text{макро}}$ при разных k_s , соответствующую экспериментальной АНВА $\text{Au}_{\text{макро}}$. При $k_s=3 \times 10^{-8}$ см/с, расчетная кривая совпадает с экспериментальной. Значение $k_s = 3 \times 10^{-8}$ см/с использовали далее в расчётах.

На рис. 8 приведены расчётные вольтаперограммы электроокисления частиц золота разного размера в сравнении с соответствующими экспериментальными

кривыми. Кривые, рассчитанные для частиц разного размера и полученные экспериментально, практически совпадают, что подтверждает корректность подходов, использованных в работе. Отсюда следует, что соотношение вкладов свободной поверхностной энергии Гиббса наночастиц (размерный эффект) и энергии взаимодействия металл-электрод (эффект подложки) в энергию системы наночастицы металла-электрод определяет характер вольтамперограмм окисления наночастиц металлов, в частности, их положение на оси потенциалов, а значит и электрохимическую активность.

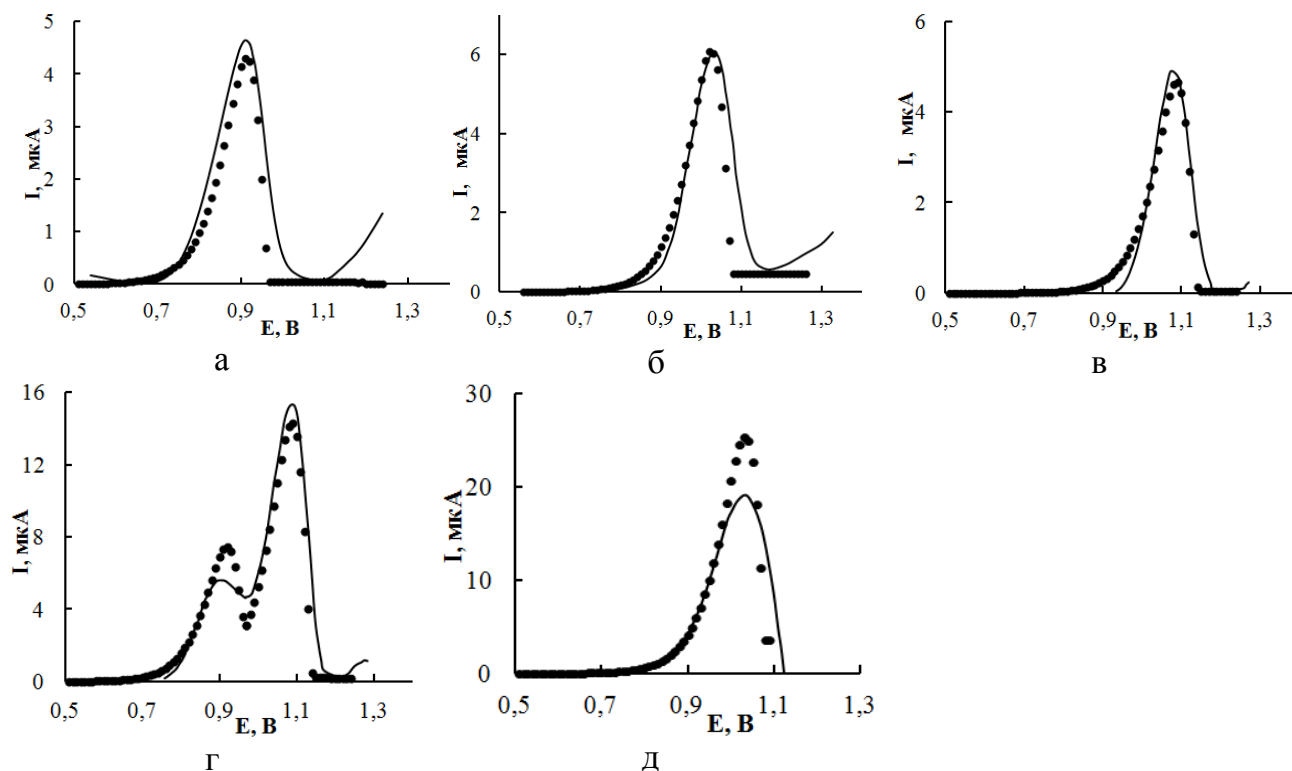


Рисунок 8 – Экспериментальные (–) и расчётные (•) ВА электроокисления наночастиц Au с поверхности ТУЭ (а-г), Pt (д). Параметры для расчета: а) $r=10$ нм, $Q_0=10.07$ мкКл, $\delta=1$, $\Delta G=3675$ Дж/моль; б) $r=22$ нм, $Q_0=13.05$ мкКл, $\delta=1$, $\Delta G=1640$ Дж/моль; в) $r=150$ нм, $Q_0=11.30$ мкКл, $\Delta G_0=245$ Дж/моль $\delta=1$; г) $r_{03}=10$ нм, $r_{02}=150$ нм, $Q_0=49.42$ мкКл, $\delta=0.3$, $\Delta G_{03}=3675$ Дж/моль, $\Delta G_{02}=245$ Дж/моль; д) $r=10$ нм, $Q=61.88$ мкКл, $\delta=1$, $\Delta G_1=(-7903)$ Дж/моль. Остальные параметры даны в тексте и подписи к рис. 5.

2. Вольтамперометрический сенсор на основе наночастиц золота

Принимая во внимание, что наночастицы металла, локализованные на индифферентном электроде, проявляют более высокую электрохимическую активность, при разработке высокочувствительного вольтамперометрического сенсора в качестве подложек были исследованы индифферентные к золоту толстопленочные электроды на основе графито-эпоксидной пасты (ТГЭ), углеродсодержащих чернил (ТУЭ, чернила CIRCALOK 6971 (Lord, США)) и СУ

(табл. 2). Лучшие показатели, а именно, величина аналитических сигналов (АС) As(III,V), Cu(II), их воспроизводимость, результаты «введено-найдено» получены при использовании ТУЭ.

Таблица 2 – Результаты анализа модельного раствора, содержащего 0.05 М $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ + 2 мкг/дм³ As(III), с применением сенсоров на основе наночастиц Au_{нано-г}, нанесённых на разные электропроводящие материалы. $E_{\text{э}} = (-0.7)$ В, $\tau_{\text{э}} = 30$ с, $v = 2$ В/с ($n=3$, $P=0.95$)

Подложка	Аналитический сигнал As(III)		Результаты анализа модельного раствора	
	dI/dE, мкА/В	S _г , %	Найдено, мкг/дм ³	S _г , %
ТГЭ	8.5	21.7	2.10±0.40	16.5
ТУЭ	17.8	1.7	1.96±0.12	5.0
СУ	13.8	21.1	2.42±1.36	30.6

С уменьшением размера частиц золота на поверхности электрода максимальные АС определяемых элементов возрастают (рис. 9), при этом правильность и воспроизводимость результатов анализа модельного раствора, как показано на примере As(V) (табл. 3), улучшаются. Нижние границы определяемых концентраций As(III), Cu(II) (0.2 мкг/дм³) и As(V) (0.5 мкг/дм³) с использованием ТУЭ, модифицированных наночастицами золота, в 10 и 4 раза ниже величин, полученных на Au_{макро}. На основании этих результатов дальнейшие исследования проводили на ТУЭ/Au_{нано-г}.

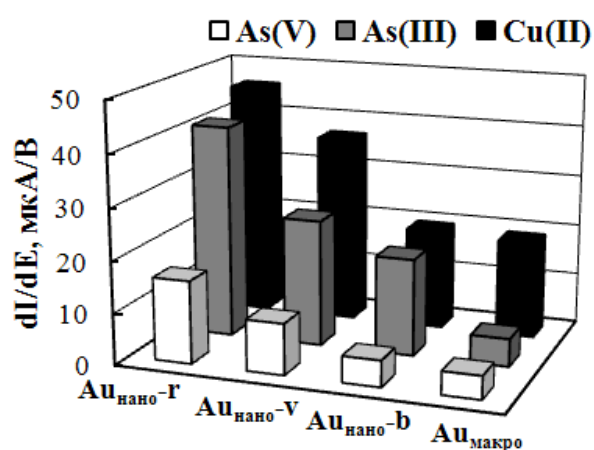


Рисунок 9 – Зависимость величины сигналов элементов от размера частиц золота на поверхности электрода.

При увеличении массы наночастиц золота Au_{нано-г} до 0.118 мкг на поверхности ТУЭ сигналы всех элементов возрастают, и достигают наибольших величин, когда на поверхности содержится от 0.118 до 0.197 мкг частиц золота (рис. 10). Дальнейшее увеличение массы золота на поверхности электрода приводит к уменьшению сигналов определяемых элементов, возрастанию величины

фонового тока и его наклона, ухудшению метрологических характеристик (табл. 4). Это, вероятно, обусловлено увеличением размера частиц золота в результате их

агрегации при высыхании капли золя на поверхности ТУЭ. Оптимальной является масса наночастиц $Au_{\text{нано-г}}$ равная 0.197 мкг.

Таблица 3 – Сравнение сенсоров на основе частиц золота разного размера при определении As(V) в модельном растворе: 0.25M $H_3C_6H_5O_7$ +0.01M KCl+5мкг/дм³ As(V). $E_3=(-1.5)$ В, $\tau_3=30$ с, $v=2$ В/с ($n=3$, $P=0.95$)

Сенсор	Диапазон определяемых концентраций, мкг/дм ³	Анализ модельного раствора			
		Найдено, мкг/дм ³	S_r , %	R, %	E_m , В
$Au_{\text{макро}}$	2–70	4.26±0.53	6.8	85	0.301±0.014
ТУЭ/ $Au_{\text{нано-б}}$	1–10	5.64±0.25	2.4	113	0.260±0.016
ТУЭ/ $Au_{\text{нано-в}}$	0.5–10	5.46±0.34	3.4	109	0.252±0.016
ТУЭ/ $Au_{\text{нано-г}}$	0.5–20	5.07±0.32	3.5	101	0.252±0.009

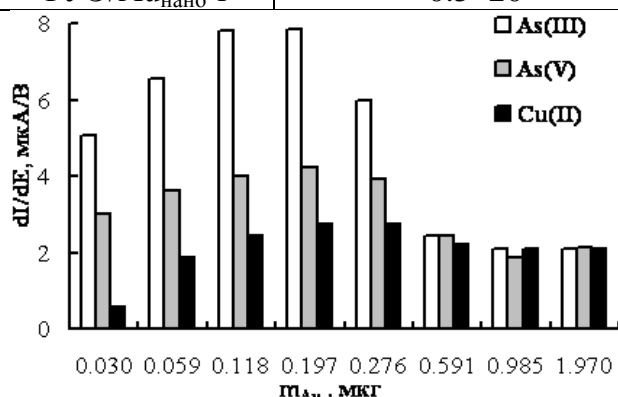


Рисунок 10 – Зависимость величины сигналов элементов от массы частиц $Au_{\text{нано-г}}$ на ТУЭ.

Таблица 4 – Результаты анализа модельного раствора, содержащего 0.3M HCl+2.0 мкг/дм³ Cu(II), с использованием ТУЭ/ $Au_{\text{нано-г}}$ с разной массой наночастиц золота на поверхности. $E_3 = (-0.5)$ В, $\tau_3 = 15$ с, $v = 1$ В/с ($n=5$, $P=0.95$)

m_{Au} , мкг	Найдено, мкг/дм ³	S_r , %
0.030	1.80±0.09	4.2
0.059	1.86±0.07	3.2
0.118	2.09±0.10	4.1
0.197	2.07±0.06	2.6
0.276	1.73±0.09	4.5
0.591	1.76±0.12	5.9
0.985	1.58±0.20	10.9
1.970	1.35±0.20	13.1

Предложенный сенсор работает с сохранением аналитических характеристик (величины сигналов элементов и показателя правильности определения (R ,%)) на протяжении 50 измерений и не требует дополнительной подготовки к анализу. Сенсоры ТУЭ/ $Au_{\text{нано-г}}$ могут храниться на воздухе при комнатной температуре до 2 лет без изменения аналитических характеристик. Относительное стандартное отклонение (S_r , %) коэффициентов чувствительности десяти произвольно выбранных ТУЭ/ $Au_{\text{нано-г}}$ из одной партии при определении As(III), не превышает 8.6 %. Преимуществом разработанного сенсора является то, что его создание не требует дополнительных устройств и сложных операций.

3. Применение разработанного сенсора для определения мышьяка и меди методом АИВ

В качестве фонового электролита для определения As(III) опробованы 0.05М растворы минеральных кислот – хлористоводородной, серной, азотной, а также органических кислот – уксусной, щавелевой, винной, молочной и лимонной, предложенной ранее в качестве фонового электролита для определения мышьяка Захаровой Э.А. Наибольший анодный пик мышьяка зарегистрирован на фоне 0.05М HCl, однако сигнал нестабилен. Из органических кислот наибольшие по величине сигналы мышьяка наблюдаются при использовании в качестве фона (0.03-0.1)М лимонной кислоты ($\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) (pH=2.1-2.4). Добавление к раствору лимонной кислоты (0.005-0.05)М KCl увеличивает максимум тока мышьяка на (30-40) %, сдвигает потенциал электроокисления мышьяка в катодную область, уменьшает величину и наклон фонового тока. Оптимальным фоном для определения As(III) является раствор состава 0.05М $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ +0.0075М KCl. Для определения As(V) на ТУЭ/Au_{нано}-г в качестве фоновых электролитов были изучены (0.1-5)М HCl, (0.01-1)М $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ и 0.25 М $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ +(0.001-1)М KCl. В качестве оптимального фонового электролита для регистрации сигнала мышьяка(V) был выбран раствор 0.25М $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ +0.01М KCl. Для определения Cu(II) были рассмотрены (0.05-1)М растворы HCl. Наибольшие анодные пики меди получены в (0.1-0.3)М растворах HCl. Далее все исследования проводили на фоне 0.3М HCl.

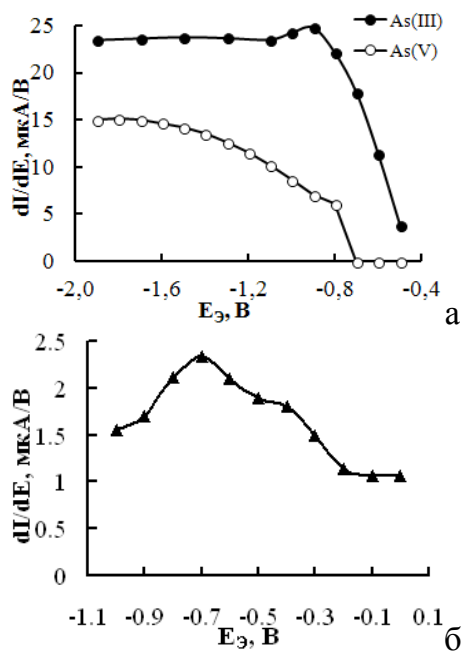


Рисунок 11 – Зависимость величины сигналов As(III,V)(а) и Cu(II)(б) от E_3 .

С целью повышения чувствительности определения элементов далее АИВА регистрировали в производном режиме, и в качестве АС использовали амплитуду производной вольтамперограммы $dI/dE = f(E)$ в интервале потенциалов окисления элементов. На рис. 11 приведена зависимость величины амплитуды производных АИВА мышьяка и меди от потенциала предварительного электролиза (E_3). Использовали выбранные ранее фоновые электролиты с добавками As(III), As(V) и Cu(II). Видно, что для формирования сигнала As(III) необходим электролиз раствора при $E_3 \leq (-0.5)$ В, тогда как накопление электрохимически малоактивной формы As(V) на ТУЭ/Au_{нано}-г не

происходит при $E_3 > (-0.8)$ В. Это дает возможность раздельного определения As(III) и (V). При этом чувствительность определения As(V), накопленного при $E_3 = (-1.5)$ В на ТУЭ/Au_{нано}-г, практически в 3 раза ниже по сравнению с величиной этого показателя для As(III), осажденного при тех же условиях (рис. 12). Отсюда следует, что совместное определение As(III) и As(V) невозможно. Зависимость величины сигнала меди от потенциала концентрирования имеет вид кривой с максимумом при (-0.7) В. Уменьшение сигнала меди при $E_3 < (-0.7)$ В связано, очевидно, с блокировкой поверхности ТУЭ/Au_{нано}-г выделяющимся водородом. Оптимальными потенциалами электрохимического концентрирования As(III) и Cu(II) являются $E_3 = (-0.7)$ В, As(V) – $E_3 = (-1.5)$ В.

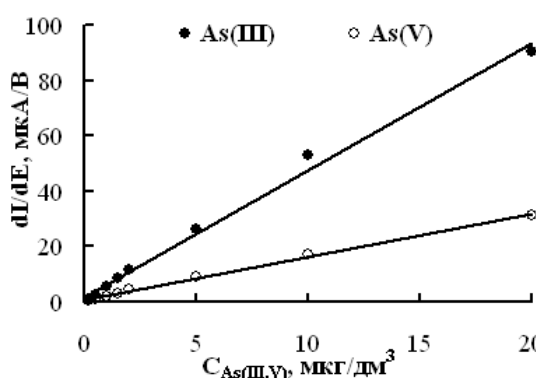


Рисунок 12 – Зависимость сигналов As(III) и As(V) от их концентрации в растворе 0.25 М $H_3C_6H_5O_7 + 0.01$ М KCl, полученные на ТУЭ/Au_{нано}-г. Условия: $E_3 = (-1.5)$ В, $\tau_3 = 30$ с, $v = 2$ В/с.

Оптимальным временем электрохимического концентрирования (τ_3), достаточным для формирования хорошо выраженного сигнала даже при малых концентрациях As(III) и (V), является (30-45) с, для Cu(II) – (15-30) с. Наибольший по величине и удобный для обработки сигнал формируется при скорости развертки потенциала (v) равной 1.5 В/с для As(III) и Cu(II), и 1.25 В/с для As(V).

На рис. 13 показаны производные АмВА мышьяка и меди, зарегистрированные на ТУЭ/Au_{нано}-г в оптимальных условиях в диапазоне концентраций As(III) от 0.2 до 20.0 мкг/дм³ (а), As(V) от 0.5 до 20.0 мкг/дм³ (б), Cu(II) от 0.2 до 50.0 мкг/дм³ (в) и соответствующие им градуировочные графики. Основные характеристики этих зависимостей и значения пределов обнаружения (ПрО) As(III), As(V) и Cu(II), полученные в оптимальных условиях на ТУЭ/Au_{нано}-г, приведены в табл. 5. В работе показано, что мешающее влияние посторонних катионов при определении As(III,V) можно полностью устранить пропусканием испытуемого раствора через катионообменную колонку типа IC-H, Hypersep.

Максимально допустимый избыток As(V) по отношению к As(III) в исследуемой пробе – 160:1, а соотношение концентраций As(V) и As(III) в природных водах, как правило, изменяется от 0.1:10 до 10:1. Отсюда следует, что определение As(III) в водах можно проводить в присутствии As(V), тогда как определение As(V) в присутствии As(III) невозможно из-за большой разницы в чувствительности

определения (рис. 12). В связи с этим в работе предложено проводить предварительное окисление испытуемого раствора KMnO_4 , и определение валового содержания мышьяка по сигналу As(V) . Показано, что обработка раствора пробы ($\text{pH}=2$) в течение 5-10 мин 2×10^{-6} М раствором KMnO_4 обеспечивает полное превращение As(III) в As(V) . Содержание As(V) в исследуемой пробе вычисляют как разность между валовым содержанием мышьяка и содержанием его трехвалентной формы.

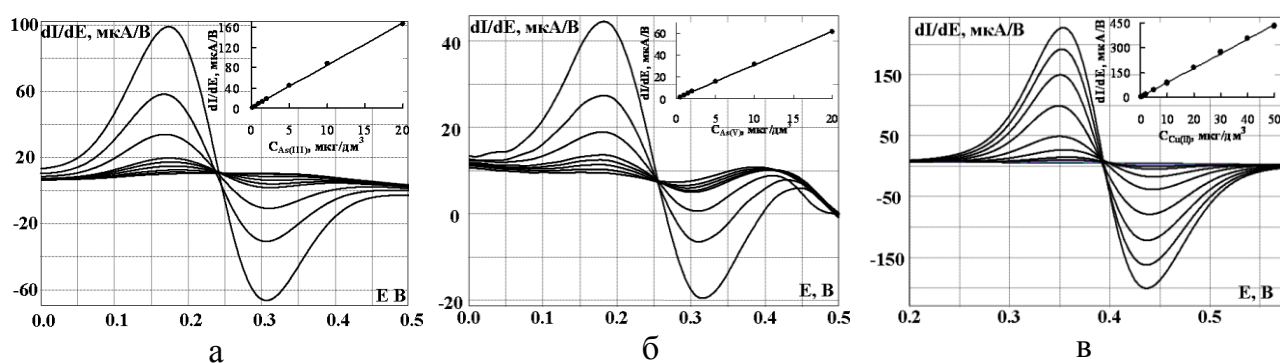


Рисунок 13 – Производные АНВА мышьяка(а,б), меди (в) и зависимости величины их сигналов от концентрации As(III) (а), As(V) (б) и Cu(II) (в), зарегистрированные на ТУЭ/Ау_{нано}-г. Условия: а) $E_3=(-0.7)$ В, $\tau_3=30$ с, $v=1.5$ В/с, раствор 0.05 М $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 + 0.0075$ М $\text{KCl} + X$ мкг/дм³ As(III) ; б) $E_3=(-1.5)$ В, $\tau_3=30$ с, $v=1.25$ В/с, раствор 0.25 М $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 + 0.01$ М $\text{KCl} + X$ мкг/дм³ As(V) ; в) 0.3 М $\text{HCl} + X$ мкг/дм³ Cu(II) , $E_3=(-0.7)$ В, $\tau_3=30$ с, $v=1.5$ В/с.

Выбранные условия определения As(III,V) и Cu(II) методом АНВ с помощью ТУЭ-1/Ау_{нано}-г использованы в методиках определения валентных форм мышьяка(III,V) и меди(II) в питьевых и природных водах, валового содержания мышьяка и меди в почвах. В табл. 6 и 7 приведены результаты определения валентных форм As(III,V) и Cu(II) в образцах питьевых и природных вод. Сравнение данных, полученных методом стандартных добавок, свидетельствует о правильности и хорошей воспроизводимости результатов определения валентных форм мышьяка(III,V) и меди(II) методом АНВ с использованием ТУЭ/Ау_{нано}-г.

Таблица 5 – Характеристики определения As(III) , As(V) и Cu(II) методом АНВ с использованием ТУЭ/Ау_{нано}-г. Условия приведены в подписи к рис.13

Аналит	Характеристики градуировочной зависимости $dI/dE=a+b \times C_X$ ($n=21$)			ПрО ^{б)} $\tau_3=30$ с, мкг/дм ³	$S_r, (C_X=2$ мкг/дм ³ , $n=18)$, %	$R(C_{\text{As(III,V)}}=1$ мкг/дм ³ , $n=10$; $C_{\text{Cu(II)}}=2$ мкг/дм ³ , $n=15$, $P=0.95)$, %
	$a \pm \Delta a$	$b \pm \Delta b$	r^a			
As(III)	0.53 ± 0.03	9.21 ± 0.03	0.9994	0.03	1.0	100.1 ± 4.2
As(V)	0.13 ± 0.02	3.29 ± 0.01	0.9997	0.09	1.4	99.3 ± 6.9
Cu(II)	1.57 ± 0.04	9.10 ± 0.05	0.9995	0.05	1.9	99.3 ± 1.0

^{а)} r – коэффициент корреляции, ^{б)} ПрО – предел обнаружения, рассчитанный в соответствии с рекомендациями ИЮПАК 1994 г.

Таблица 6 – Результаты определения содержания As(III,V) в пробах питьевых и природных вод методом АНИВ (n=3, P=0.95)

Воды	As(III)			As(III)+As(V)		
	Найдено в пробе, мкг/дм ³	Введено As(III), мкг/дм ³	Найдено в пробе с добавкой, мкг/дм ³	Найдено в пробе*, мкг/дм ³	Введено As(V), мкг/дм ³	Найдено в пробе* с добавкой, мкг/дм ³
Скважина № 1	0.33±0.03	0.50	0.84±0.03	0.31±0.02	0.50	0.83±0.04
Скважина № 2	0.60±0.09	1.00	1.61±0.10	0.61±0.04	0.50	1.09±0.03
Питьевая «Уральская»	0	0.20	0.17±0.03	0.45±0.06	0.50	0.92±0.05
Водопроводная	0	0.20	0.19±0.02	0.11±0.03	0.20	0.30±0.04

* после окислительной обработки перманганатом калия

Таблица 7 – Результаты определения содержания Cu(II) в пробах питьевых и природных вод методом АНИВ (n=3, P=0.95)

Воды	Найдено в пробе, мкг/дм ³	Введённая добавка, мкг/дм ³	Найдено в пробе с добавкой, мкг/дм ³
Водопроводная	3.9 ± 0.3	3.0	7.0±0.2
Скважина № 1	5.7±0.2	9.0	14.5±0.2
Скважина № 2	16.0±2.5	16.0	32.1±1.7

В табл. 8 и 9 представлены результаты определения валового содержания мышьяка и меди в почвах с использованием ТУЭ/Au_{нано}-г. Образцы почвы разлагали смесью кислот HNO₃, HCl и HF в автоклаве, используя микроволновый нагрев. Полученные результаты сопоставлены с паспортными данными ГСО дерново-подзолистых почв и результатами определения мышьяка и меди независимым методом по F- и t-критериям. Анализ результатов показывает, что расхождения между средними результатами незначимы ($t_{расч} < t_{табл}$), выбранные методы равноточны ($F_{расч} < F_{табл}$). Это подтверждает корректность предлагаемого способа АНИВ определения валового содержания мышьяка и меди в почвах с использованием ТУЭ/Au_{нано}-г.

Таблица 8 – Результаты анализа стандартных образцов почвы типа ДПСП на содержание As и Cu методом АНИВ при помощи ТУЭ/Au_{нано}-г (n=5, P=0.95, $t_{табл}=2.78$)

ГСО почвы	Аттестованное значение, мг/кг		Найдено, мг/кг		S _r , %		t _{расч}	
	As	Cu	As	Cu	As	Cu	As	Cu
ДПСП -1	3±1	9±4	2.9±0.4	10.5±1.6	11.9	13.3	0.64	2.41
ДПСП -2	17±6	100±10	14.6±3.0	98.1±6.5	17.9	5.7	2.06	0.75
ДПСП -3	70±20	260±10	69.8±0.5	262.9±3.1	0.6	1.0	1.03	2.41

Таблица 9 – Сравнение результатов анализа реальных проб почвы на валовое содержание As и Cu методами АЭС-ИСП и АНИВ ($n=3$, $P=0.95$, $F_{\text{табл}}=19.00$, $t_{\text{табл}}=4.30$)

Проба почвы	Найденное валовое содержание, мг/кг				F _{расч}		t _{расч}	
	АЭС-ИСП		АНИВ					
	As	Cu	As	Cu	As	Cu	As	Cu
1	2.1±0.7	28.2±1.7	2.2±0.3	28.8±0.7	5.44	5.90	0.42	1.04
2	1.2±0.4	28.7±1.0	1.3±0.2	29.1±0.9	4.00	1.23	0.71	0.94
3	2.4±0.6	24.4±1.3	2.7±0.5	25.4±1.1	1.44	1.40	1.22	1.86
4	3.1±0.9	29.2±0.9	3.2±0.7	29.6±0.4	1.65	5.06	0.28	1.29

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Изучены электрохимические свойства наночастиц золота, полученных в результате химического синтеза и иммобилизованных на поверхности Pt, Au_{макро} и индифферентных (СУ, ТУЭ) макроэлектродов. Обнаружено, что:

- при уменьшении размера частиц золота независимо от материала электрода потенциал максимума тока окисления золота смещается в катодную область;
- при электрохимическом окислении смеси частиц золота разного размера на анодной вольтамперограмме регистрируются несколько максимумов тока окисления золота;
- электрохимическое окисление мелких частиц золота Au_{нано-г} (10±4 нм) с поверхности Au_{макро} и Pt, происходит при более положительных потенциалах, чем с индифферентной поверхности СУ и ТУЭ;
- потенциал окисления крупных наночастиц Au_{нано-б} (150±20 нм) не зависит от природы электрода.

2. Приведено теоретическое обоснование особенностей электрохимического поведения наночастиц золота с использованием предложенных проф. Брайниной Х.З. термодинамического подхода и математической модели электроокисления наночастиц. Показано, что возрастание электрохимической активности наночастиц золота с уменьшением их размера обусловлено увеличением свободной поверхностной энергии Гиббса частиц. В зависимости от природы подложки и размера наночастиц преобладает либо эффект взаимодействия наночастиц с подложкой (сдвиг потенциала электроокисления в анодную область потенциалов), либо эффект поверхностной свободной энергии Гиббса наночастиц (сдвиг потенциала электроокисления в катодную область потенциалов).

3. Установлено влияние размера и количества частиц золота, иммобилизованных на индифферентных углеродсодержащих подложках, на характеристики определения

мышьяка(III,V) и меди(II) методом АНИВ. С уменьшением размера частиц золота улучшается форма аналитических сигналов элементов, аналитические и метрологические характеристики их определения.

4. Разработан сенсор, трансдьюсером в котором служат наночастицы $\text{Au}_{\text{нано-г}}$ (10 ± 4 нм), иммобилизованные на поверхности ТУЭ, для определения валентных форм мышьяка(III,V) и меди(II). Предел обнаружения As(III) и Cu(II) с использованием разработанного сенсора составляет 0.05 мкг/дм^3 , As(V) – 0.09 мкг/дм^3 при 30 с электрохимического концентрирования.

5. Предложен способ определения валентных форм мышьяка(III,V) методом АНИВ с использованием ТУЭ/ $\text{Au}_{\text{нано-г}}$ в диапазоне концентраций от 0.2 до 20 мкг/дм^3 As(III) и от 0.5 до 20 мкг/дм^3 As(V). Разработанный способ применен для определения содержания валентных форм мышьяка(III,V) в питьевых и природных водах, валового содержания мышьяка в почвах. Правильность результатов определения подтверждена соответствием полученных результатов паспортным данным ГСО почв, данным, полученным методом АЭС-ИСП и методом стандартных добавок.

6. Предложен способ определения меди(II) методом АНИВ с использованием ТУЭ/ $\text{Au}_{\text{нано-г}}$ в диапазоне концентраций от 0.2 до 50 мкг/дм^3 . Разработанный способ применен для анализа питьевых и природных вод, почв. Получено хорошее соответствие полученных результатов паспортным данным ГСО почв, данным, полученным методом АЭС-ИСП и методом стандартных добавок.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

В рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК:

1. Brainina, Kh. Z. Gold nanoparticles electrooxidation: comparison of theory and experiment [Текст] / Kh. Z. Brainina, L. G. Galperin, E. V. Vikulova, N. Yu. Stozhko, A. M. Murzakaev, O. R. Timoshenkova, Yu. A. Kotov // J. Solid State Electrochem. – 2011. – V. 15. – № 5. – P. 1049–1056.
2. Brainina, Kh. Z. Electrochemistry of metal nanoparticles: the effect of substrate [Текст] / Kh. Z. Brainina, L. G. Galperin, E. V. Vikulova // J. Solid State Electrochem. – 2012. – V. 16. – № 7. – P. 2357–2363.
3. Викулова, Е. В. Определение валового содержания мышьяка в почвах методом инверсионной вольтамперометрии [Текст] / Е. В. Викулова, Н. А. Малахова, Л. И. Колядина, Н. Ю. Стожко, Ф. А. Гареева, Т. М. Кудрявцева, Х. З. Брайнина // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2012. – Т. 78. – № 8. – С. 12–15.

4. Brainina, Kh. Z. The effect of the system polydispersity on voltammograms of nanoparticles electrooxidation [Текст] / Kh. Z. Brainina, L. G. Galperin, E. V. Vikulova, A. L. Galperin // J. Solid State Electrochem. – 2013. – V. 17. – № 1. – P. 43–53.

В других изданиях:

5. Vikulova, E. V. Electrochemical sensor based on gold nanoparticles for determination of traces of arsenic(III) and copper(II) [Текст] / E. V. Vikulova, N. A. Malakhova, N. Yu. Stozhko, L. I. Kolyadina, Kh. Z. Brainina // Chemical Sensors. – 2011. – V.1. – P. 1–7.

6. Викулова, Е. В. Электрохимические свойства наночастиц золота, иммобилизованных на углеродсодержащих подложках [Текст] / Е. В. Викулова, Н. Ю. Стожко, Х. З. Брайнина // Тез. докл. Третьей Всероссийской конференции по наноматериалам «НАНО-2009». Екатеринбург. – 2009. – С. 635.

7. Brainina, Kh. Z. Mathematical modeling, numerical simulation and experimental study of metal nanoparticles electrooxidation [Текст] / Kh. Z. Brainina, L. G. Galperin, E. V. Vikulova, N. Yu. Stozhko // Abstracts of Euroanalysis. Innsbruck, Austria. – 2009. – P. 707.

8. Викулова, Е. В., Наночастицы золота как модификаторы толсто пленочных электродов [Текст] / Е. В. Викулова, Н. Ю. Стожко, Х. З. Брайнина // Материалы III Всероссийской конференции с международным участием «Аналитика России». Краснодар. – 2009. – С.275.

9. Викулова, Е. В. Математическое моделирование и экспериментальное исследование электроокисления и сенсорных свойств наночастиц золота [Текст] / Е. В. Викулова, Л. Г. Гальперин // Тез. докл. Второго международного конкурса научных работ молодых ученых в области нанотехнологий. Москва. – 2009. – С. 544–545.

10. Викулова, Е. В. Математическое моделирование электроокисления наночастиц золота и сенсор на их основе [Текст] / Е. В. Викулова, Л. Г. Гальперин, Х. З. Брайнина, Н. Ю. Стожко // Тез. докл. Съезда аналитиков России «Аналитическая химия – новые методы и возможности». Москва. – 2010. – С. 62.

11. Brainina, Kh. Z. Mathematical modeling and experimental investigations of metal nanoparticles electrooxidation [Текст] / Kh. Z. Brainina, L. G. Galperin, E. V. Vikulova, N. Yu. Stozhko // Abstracts of 9th International Frumkin Symposium «Electrochemical technologies and materials for 21st century». Moscow. – 2010. – P. 15.

12. Стожко, Н. Ю. Вольтамперометрические сенсоры: от макро к наноструктурированной поверхности [Текст] / Н. Ю. Стожко, Н. А. Малахова, С. Ю. Сараева, Е. В. Викулова, Л. А. Пьянкова, Т. Ю. Добрынина, Х. З. Брайнина // Материалы Симпозиума с международным участием «Теория и практика электроаналитической химии». Томск. – 2010. – С. 16–18.
13. Брайнина, Х. З. Математическое моделирование в исследовании электрохимического окисления наночастиц металлов [Текст] / Х. З. Брайнина, Е. В. Викулова, Л. Г. Гальперин, Н. Ю. Стожко // Материалы Симпозиума с международным участием «Теория и практика электроаналитической химии». Томск. – 2010. – С. 39–40.
14. Малахова, Н. А. Экспрессный вольтамперометрический контроль форм мышьяка(III) и (V) [Текст] / Н. А. Малахова, Е. В. Викулова, Л. И. Колядина, Н. Ю. Стожко, С. Ю. Сараева, Х. З. Брайнина // Тез. докл. VIII Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды «ЭКОАНАЛИТИКА-2011». Архангельск. – 2011. – С. 178.
15. Тимошенкова, О. Р. Исследование зависимости характеристик электрода от размера и расположения наночастиц на его поверхности [Текст] / О. Р. Тимошенкова, А. М. Мурзакаев, Х. З. Брайнина, Е. В. Викулова, Л. А. Пьянкова, Т. Ю. Добрынина // Тез. докл. XVII Российского симпозиума по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел «РЭМ-2011». Черноголовка. – 2011. – С. 171.
16. Брайнина, Х. З. Электрохимия наноструктур и сенсоры с наноструктурированной поверхностью для мониторинга окружающей среды [Текст] / Х. З. Брайнина, Н. Ю. Стожко, Е. В. Викулова, Л. А. Пьянкова, Л. Г. Гальперин // Материалы VIII Всероссийской конференции по электрохимическим методам анализа с международным участием «Электрохимические методы анализа (ЭМА-2012)». Уфа-Абзаково. – 2012. – С. 20.
17. Викулова, Е. В. Электрохимический сенсор на основе наночастиц золота для определения мышьяка и меди в почвах [Текст] / Е. В. Викулова, Н. А. Малахова, Л. И. Колядина, Н. Ю. Стожко, Ф. А. Гареева, Т. М. Кудрявцева, Х. З. Брайнина // Материалы VIII Всероссийской конференции по электрохимическим методам анализа с международным участием «Электрохимические методы анализа (ЭМА-2012)». Уфа-Абзаково. – 2012. – С. 76.

18. Викулова, Е. В. Электрохимические сенсоры на основе наночастиц металлов для определения мышьяка, меди и никеля в почвах [Текст] / Е. В. Викулова, Л. А. Пьянкова, Н. А. Малахова, Л. И. Колядина, Н. Ю. Стожко, Х. З. Брайнина // Материалы IX Научной конференции «Аналитика Сибири и Дальнего Востока». Красноярск. – 2012. – С. 93.
19. Пьянкова, Л. А. Электрохимические свойства наночастиц металлов и сенсоры на их основе для мониторинга окружающей среды [Текст] / Л. А. Пьянкова, Е. В. Викулова // Тез. докл. VII Всероссийской конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием по химии и наноматериалам «МЕНДЕЛЕЕВ-2013». Санкт-Петербург. – 2013. – С. 153–154.

Подписано в печать 11.10.2013 г.
Формат $60 \times 84 \frac{1}{16}$. Бумага офсетная.
Печать плоская. Усл. печ. л. 0,9. Печ. л. 1,0.
Заказ № 1075. Тираж 100 экз.

Отпечатано с готового оригинал-макета
в подразделении оперативной полиграфии
Уральского государственного экономического университета
620144, г. Екатеринбург, ул. 8 Марта/Народной воли, 62/45
